

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3786428号
(P3786428)

(45) 発行日 平成18年6月14日(2006.6.14)

(24) 登録日 平成18年3月31日(2006.3.31)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 33/12 (2006.01) CO8L 33/12
CO8K 3/32 (2006.01) CO8K 3/32

請求項の数 13 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平10-533613	(73) 特許権者	レーム ゲゼルシャフト ミット ベシュ レンクテル ハフツング ウント コンパ ニー コマンディートゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ ルシェンアレー (番地なし)
(86) (22) 出願日	平成10年1月7日(1998.1.7)	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄
(65) 公表番号	特表2001-508115 (P2001-508115A)	(74) 代理人	弁理士 山崎 利臣
(43) 公表日	平成13年6月19日(2001.6.19)	(74) 代理人	弁理士 久野 琢也
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/000045	(74) 代理人	弁護士 ラインハルト・アインゼル
(87) 国際公開番号	W01998/031736		
(87) 国際公開日	平成10年7月23日(1998.7.23)		
審査請求日	平成16年8月11日(2004.8.11)		
(31) 優先権主張番号	19701441.0		
(32) 優先日	平成9年1月17日(1997.1.17)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中性色のポリメチルメタクリレート成形材料の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

製造された成形体 F K が厚い層厚の場合にも黄色の色合いを有さずかつ 100 mm の層厚の際に 89 ~ 92 % の透過率を有する、メチルメタクリレート 80 ~ 100 重量% およびアクリル酸の C₁ ~ C₄ - アルキルエステル 0 ~ 20 重量% から構成された重合体 P M からなる成形材料 F M を製造する方法において、ホスフィン酸およびホスホン酸ならびにこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびアルミニウム塩、ならびにホスフィン酸およびホスホン酸のアンモニウム塩からなる群から選択された 1 種以上の還元作用する無機燐化合物 A P 0.0005 ~ 0.005 重量% を重合体 P M に重合された状態で添加し、この場合には、アンモニウムイオンは、4 個までの C₁ ~ C₄ - アルキル基および / または C₅ ~ C₈ - シクロアルキル基で置換されていてもよいことを特徴とする、成形材料 F M の製造法。

10

【請求項 2】

還元作用する無機燐化合物 A P を成形材料 F M に対して 0.001 ~ 0.003 重量% の量で添加する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

還元作用する無機燐化合物 A P として次亜燐酸ナトリウムを添加する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

還元作用する無機燐化合物 A P を粒状形で存在する重合体 P M に配合過程で混入する、請

20

求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

還元作用する無機燐化合物 A P を溶融された重合体 P M に脱ガス化後に添加する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

還元作用する無機燐化合物 A P を溶融された重合体 P M に脱ガス化押出機中で最後の脱ガス化帯域後に添加する、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

還元作用する無機燐化合物 A P を粒状形で存在する重合体 P M にマスターバッチの形で添加する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 8】

還元作用する無機燐化合物 A P を水溶液で添加する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

水溶液が還元作用する無機燐化合物 A P 5 ～ 6 5 重量%のものである、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

還元作用する無機燐化合物 A P がパルミチン酸中に溶解して添加される、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

20

重合体 P M に自体公知の青味付け剤を添加する、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

青味付け剤が成形材料 F M に対して 10 p p b 未満の濃度で含有されている、請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法による成形材料 F M から製造された成形体 F K において、D I N 6167 (D 65 / 10 °) により測定される黄色値は、100 mm の層厚で、還元作用する無機燐化合物の添加なしに同様に製造された同じ組成の成形体について測定された黄色値よりも少なくとも 40 % だけ低いことを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法による成形材料 F M から製造された成形体 F K。

30

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、ポリメチルメタクリレート (P M M A) を基礎とする成形材料から製造された板材料の縁部での印象が中性色であるかまたは黄色の色合いを全く認識させないように耐黄変性および高度に透過性である、ポリメチルメタクリレートを基礎とする成形材料、殊に製品も分野に関する。

背景技術

ポリメチルメタクリレート (P M M A) からなる成形部材は、良好な耐候性および優れた透過率を示す。成形材料から押出または射出成形によって製造される P M M A 板材料は、上から見て実際に中性色であるように思われる。勿論、このことは、縁部での印象には当てはまらない。側方から見ての板は、目視的に極めて高い層厚を有しているので、この場合には、とにかく知覚不可能な黄色の色合いが明らかに目視できる。技術的に黄色の色合いの縁部での印象を除去するために、加工前に成形材料に添加される青味付け剤が使用される。この場合には、純粋に視覚的に評価した際に観察者によって実際に多くの場合に高い透過率を連想させる青味がかった縁部での印象が生じるが、しかし、例えば D I N 5033 (D 65 / 10) による透過率の測定により、青味付け剤の使用濃度が増大するに伴ない透過率が減少することが示されている。更に、この溶液は、理想的なものではない。それというのも、極めて高い層厚 (縁部での印象) について純粋に視覚的に評価した際の

40

50

主観性にに基づき多くの観察者にとって汚れた灰色または赤紫の色合いの色印象が生じるからである。更に、黄色の色合いの補償に必要とされる青味付け剤の量は、一定の使用分野が当局の命令に基づき排除されなければならない程に高い。即ち、例えば使用のために食品との接触の際に課された規定 (Regulations of the Food and Drug Administration, FDA, USAまたは欧州連合の範囲に相当するEUの指導要領に対して) によれば、PMMAからなる使用対象における微量の着色剤の使用のみが許容されている。その上、青味付け剤の濃度は、極めて微量の使用量、しばしば10ppb未満に制限されている(“=毒物学的に些細な濃度”)。

しかし、青味付け剤のこのような低い使用量は、黄色の縁部の印象を完全に補償するためには十分ではない。それによれば、これまで公知技術水準によれば、縁部の印象が中性色と呼称されうるPMMA成形材料から製造された板または成形体は、公知ではなく、この場合には、青味付け剤は、当局によって定められた閾値を上廻る量で含有されてはいない。

10

熱可塑性プラスチックの場合に黄色の色合いを回避させるかまたは減少させるための一般的な解決の提案は、数多く存在する。例えば、特にプラスチック成形材料の変色を熱負荷の際に防止する酸化剤の使用は、公知である(例えば、Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版, 第3巻, 第133頁, Wiley, New York, 1978)。酸化防止剤は、ケースバイケースで加工前に、即ち配合過程の際に成形材料に添加される。即ち、特開昭60-123547号公報の記載によれば、メチルメタクリレート単量体単位、スチロール単量体単位および無水マレイン酸単量体単位からなる共重合体に加工前に少なくとも1つのホスファフェenantレン誘導体および付加的に立体障害フェノール、チオールプロピオン酸エステルまたは燐酸エステルが酸化分解に対する安定剤として添加されることにより、この共重合体の変色が減少することが射出条件下で高められた温度で観察される。特開昭60-120735号公報には、メチルメタクリレート、ビニル芳香族化合物および重合導入された環状無水物からなる共重合体が記載されており、この共重合体には、熱安定性の上昇のためおよびこのような共重合体の変色の回避のために、熱応力の際に溶融液中で、例えば射出成形材料中で燐酸エステルおよび立体障害フェノールを基礎とする他の安定剤が添加される。

20

特開平03-167245号公報の場合には、メチルメタクリレートと、N-置換マレインイミドと、アルキル置換トリアリールホスファイト、ジアルキルペンタエリトロールジホスファイトおよびホスファフェenantレン誘導体の群から選択された化合物と共重合可能な他の単量体とからなる共重合体の安定化の特許の保護が請求されている。

30

特開昭63-163306号公報は、光導波路用繊維のための核材料としてのメチルメタクリレートとC₈~C₂₀-アルキルメタクリレートとからなる共重合体を含み、この共重合体は、安定剤として例えばホスファイト、例えば立体障害ジアリールペンタエリトロールジホスファイト、または熱負荷の際の共重合体の変色を回避させるためのチオホスファイトを含有する。

ここに記載された4つの公開公報の場合には、例外なく立体障害有機ホスファイトの特許の保護が請求されているか、または立体障害フェノールと一緒に有機ホスファイトの特許の保護が請求されている。還元性の無機燐化合物は、記載されていない。

40

また、ドイツ連邦共和国実用新案登録出願第29504693.7号には、アルキルメタクリレート、ビニル芳香族化合物および無水マレイン酸ならびに場合によってはアルキルアクリレートの単量体単位からなる共重合体からの成形材料中への立体障害有機ホスファイト化合物の使用が記載されている。有機燐化合物は、場合によっては造粒されたかまたは粉碎された完成重合体に後加工前に添加される。

また、公知技術水準から、熱負荷時の成形材料の黄変に抗する安定剤としての還元作用する無機燐化合物は、公知である。

欧州特許出願公開第576877号明細書には、低い黄変値を有するポリメタクリルイミドおよびポリアクリルイミドを基礎とする重合体が記載されており、この場合には、ホスフィン酸またはホスホン酸の塩が既にイミド化反応の間に添加されている。燐化合物の使

50

用量は、恐らく次の加工工程における作用損失を補償するために高い。好ましくは、イミド化すべき重合体の量に対して0.1～1重量%の量が使用される。

欧州特許出願公開第0516131号明細書A1には、UV吸収剤および次亜リン酸塩を含有する耐候性プラスチック組成物が記載されている。UV吸収剤は、0.01～10重量%の量で含有されていてもよく、次亜リン酸塩は、含有されているUV吸収剤に対して0.001～100重量%の量で含有されていてもよく、即ち0.1ppm～10重量%の極めて広範な範囲内で含有されていてもよい。耐候性にする添加剤は、数多くのプラスチックに適しており、この中にはポリメチルメタクリレートも含まれる。

また、耐衝撃性に変性されたPMMA成形材料には、変色、即ち黄色の色合いを減少させるための薬剤が公知である。この成形材料は、多相構造によって、例えば強靱相としての核-殻-構造を有するラテックス分散液をPMMAのような硬質マトリックス中に埋封させる際に製造に応じて特に多数の重合助剤、例えば特に乳化剤および緩衝塩を含有している。

10

欧州特許出願公開第465049号明細書（米国特許第5063259号明細書）には、改善された色品質、殊に僅かな黄変を有する耐衝撃性に変性された透明なアクリルプラスチックを、メチルメタクリレートを基礎とする特に核/殻構造を有する乳化重合体への例えばNa-次亜リン酸塩のような還元性化合物の添加によって製造する方法が記載されている。使用量は、乳濁液に対して要求に応じて50～250ppmであることができる。引続き、乳化重合体は、ポリメチルメタクリレートマトリックス中に混入される。また、Na-次亜リン酸塩を最初にポリマーマトリックスに添加し（100ppm）、引続き1：1で

20

変性剤と混合し、その結果、最終濃度50ppmが生じることも記載されている。これに対して、ドイツ連邦共和国特許出願第19544563.5号には、極めて微量の還元作用する無機燐化合物を加工の後の段階で、即ち配合過程で添加することが教示されており、それによって黄変は、熱の負荷の際、例えば形成体の製造の際に十分に回避される。

ドイツ連邦共和国特許出願第19544562.7号には、還元作用する無機燐化合物の添加モードに関連して類似の教示がある。この燐化合物は、配合過程でポリ（メタ）アクリルイミドを基礎とする成形材料に対して0.01～1重量%の量で添加され、特に熱負荷の際の色安定性を改善する。この場合、この燐化合物は、還元作用によってアミド構造単位およびイミド構造単位からの発色団の酸化に不可避の生成を阻止すると思われる。

30

出願番号96111330.5を有する欧州特許出願の場合には、エトキシ化脂肪アミンを備えた防塵性のPMMA成形材料が記載されており、この場合この成形材料には、同様に脂肪アミンの黄変作用を阻止するための還元作用する無機燐化合物が添加される。また、この場合には、還元作用する無機燐化合物は、配合の際に初めて添加される。

前記の特許出願には、成形材料中に含有されている不純物が黄変に対して責任があることが具体的に示されている。これは、製造のために殆んど助剤を必要とせずかつ単量体が発色団を含有していない、PMMAを基礎とする成形材料には、当てはまらない。

発明の開示

本発明は、厚手の層の場合でも中性色に作用するポリメチルメタクリレート（PMMA）を基礎とする成形材料からなる成形体の製造を可能にする方法を見出すという課題が課された。これは、特に板材料の縁部での印象に関する。同時に、PMMAの高い光学的品質は、損なわれず、即ちPMMAのDIN5033/5036（自然光に対する光透過度（D65））による透過率は、100mmの層厚の際に依然として89～92%の範囲内にあるべきである。

40

更に、このような中性色の成形体は、簡単な方法によって安価に1つの工程で製造されてもよいはずである。還元作用する無機燐化合物の使用量は選択の手段として極めて低くあるべきである、即ち完成成形材料に対して30ppm未満、有利にはむしろ20ppm未満であるべきであるので、少量の試薬を均質に成形材料中に混入させることができる1つの方法が見い出された。最後に、例えば食品との接触で成形体の使用を可能にさせるために、本発明による成形材料FMから製造された成形体FKの望ましい中性色の縁部での

50

印象を 10 p p b 未満の青味付け剤の添加量を用いて達成させる方法が可能である。
この課題は、製造された成形体 F K が厚い層厚の場合にも黄色の色合いを有さずかつ 100 mm の層厚の際に 89 ~ 92 % の透過率を有する、メチルメタクリレート 80 ~ 100 重量% およびアクリル酸の C₁ ~ C₄ アルキルエステル 0 ~ 20 重量% から構成された重合体 P M からなる成形材料 F M の製造法によって解決され、この方法は、ホスフィン酸およびホスホン酸ならびにこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびアルミニウム塩、ならびにこれらのアンモニウム塩からなる群から選択された 1 種以上の還元作用する無機燐化合物 A P 0.0005 ~ 0.005 重量% を重合体 P M に重合された状態で添加し、この場合には、4 個までの C₁ ~ C₄ - アルキル基および / または C₅ ~ C₈ - シクロアルキル基を有するアンモニウムイオンは、置換されていてもよい。

10

重合体 P M

重合体 P M は、メチルメタクリレート 80 ~ 100 重量% とアクリル酸の C₁ ~ C₄ - アルキルエステル 0 ~ 20 重量% とから成る。また、重合体 P M は、P M M A - 標準成形材料と呼称される。本発明は、重合法それ自体には言及せず、公知技術水準に関しては本発明にとって前提条件となる。

重合体 P M の分子量 M W (重量平均) は、50000 ~ 300000、有利に 80000 ~ 250000 の範囲内、特に有利に 100000 ~ 200000、殊に 130000 ~ 190000 の範囲内にある。分子量 M W の測定は、例えばゲル透過クロマトグラフィーまたは散乱光法につき行なわれる (例えば、H.F.Mark 他, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 2 版, 第 10 巻, 第 1 頁以降, J.Wiley, 1989 参照)。

20

重合後、重合体から揮発性成分、殊に残留単量体は、自体公知の方法、例えば脱ガス化によって取り出される。これは、多工程で減圧下もしくは真空下で行なうことができる。減圧蒸発に適した装置は、一般に常用のものである。揮発成分の最後の含分は、一般に脱ガス化押出機中で 220 ~ 280 °C の温度で 10 ~ 150 ミリバール (1 × 10³ ~ 1.5 × 10⁴ P a) の圧力下に脱ガス化される。脱ガス化帯域の通過後、脱ガス化された成形材料溶融液は、押出機の圧縮帯域中で高い圧力にもたらされ、ストランドまたはストランド束に押し出される。ストランドは、常法で軟化温度に冷却され、販売可能な成形材料グラニュールに細断される。冷却は、細断の前、間または後に行なうことができる。

還元作用する無機燐化合物 A P の本発明による混入は、完成グラニュールへの混入によるかまたは脱ガス化押出機中での溶融液流中への混入によって、有利には最後の脱ガス化帯域の後で行なうことができる。全ての場合に、既に完成され重合された重合体 P M への計量供給が行なわれる。

30

還元性無機燐化合物 A P

還元作用する燐化合物 A P は、燐を酸化段階 + 1 または + 3 で含有する。この場合、技術的に簡単に入手可能であるのは、ホスフィン酸の塩 (次亜燐酸塩) およびホスホン酸の塩 (第二亜燐酸塩)、ならびに遊離酸それ自体である。この場合には、塩または遊離酸がオルト形またはメタ形で存在するとしても、また、例えば二量体として存在するとしても何ら役を演じない。使用可能であるのは、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルミニウム塩およびアンモニウム塩であり、この場合アンモニウムイオンは、4 個までの C₁ ~ C₄ - アルキル基および / または C₅ ~ C₈ - シクロアルキル基で置換されていてもよい。脂肪族エステルまたはものアリアル基脂肪族エステルの群から選択された還元作用する有機燐化合物は、殆んど作用を有していない。このことは、特に有機亜燐酸塩を基礎とする公知技術水準の種々の酸化防止剤に当てはまる。

40

特に効果的で安価に得ることができるのは、次亜燐酸ナトリウムである。その使用は、本発明の 1 つの好ましい実施態様である。この次亜燐酸ナトリウムは、刊行物によれば、熱的に簡単に不均衡の下で崩壊されとしても、この次亜燐酸ナトリウムは、本発明の目的にとって有効であることが判明した。本発明による添加モードは、この還元性剤の早期の熱的分解を阻止するものと思われる。

熱的に安定なのは、アルカリ土類金属次亜燐酸塩、例えば次亜燐酸カルシウムである。殊に、混濁に対して高い量の次亜燐酸カルシウムを成形材料中もしくはそれから製造された

50

成形体中に導入することができることだけが明らかになった。また、種々の還元作用する無機燐化合物の混合物を使用してもよい。

意外なことに、当該の公知技術水準とは異なり、還元作用する無機燐化合物の使用は、本発明により既に最も僅かな濃度で十分であることにある。即ち、重合体PMに対して0.0005重量% (= 5 ppm) で既に認識可能な作用が達成される。作用の最大は、0.001~0.004重量% (10~40 ppm)、有利に0.0015~0.003重量% (15~30 ppm) で達成されていてもよい。還元作用する無機燐化合物を水和物の形で使用する場合には、結晶水は、使用量の計算の際には減算すべきである。

重合体PMに対して50 ppmよりも高い使用量は、一般に光学的性質のさらなる改善を生じさせず、まさにこの使用量は、特殊な場合に既に、例えば重合体中で開始される不可逆的な混濁のような性質の劣化を触発させる可能性があり、このことは、低い透過度の値で確認することができる。

10

本発明によれば、還元作用する無機燐化合物APは、一般に溶液で適用される。水は、溶剤として適当である。好ましくは、還元作用する燐化合物は、濃縮された溶液で使用される。基準値としては、50重量%の濃度が挙げられる。濃縮された溶液は、通常、室温で適用される。溶解温度および適用温度に応じて、別の濃度、例えば5~65重量%も可能であるかまたは必要とされる。還元作用する無機燐化合物APの添加量が特に低い場合には、水中での濃度は、同様によりいっそう低く、例えば10~30重量%で選択される。このように僅かな容量の還元剤、例えば燐化合物の濃縮された溶液、が明らかに全重合体装入量により均一に分布されていてもよいことは、驚異的なことである。

20

しかし、還元作用する無機燐化合物を粉末の形、即ち溶剤の使用なしで適用することもできる。また、還元作用する無機燐化合物の混合物の個々の成分を順次に重合体に添加することが原理的に考えられうる場合には、一般にまず成分の混合物または溶液を製造し、これを1つの工程で重合体に添加する。均一の分布のためには、一成分系の安定剤が好ましい。場合による黄色の色合いの光学的中和のための青味付け剤または青色染料の添加は、還元作用する無機燐化合物と同時に行なうことができる。一般に、青味付け剤5~50 ppbが添加される。好ましいのは、10 ppb未満の含量である。青味付け剤は、市場で入手可能である。例示的には、セレスブラウ (Ceresblau) GNまたは1対4の割合のウルトラマリンプルー31とウルトラマリンバイオレット11との混合物が挙げられる。

水性の形で還元作用する無機燐化合物APの添加は、水が加工の経過中に遅かれ早かれ重合体の溶融温度にもたらされ、その際に重合体中の小さな気泡が生じるうる場合には、不利であろう。意外なことに、脂肪族C₁₂~C₂₀-カルボン酸、殊にパルミチン酸は還元作用する無機燐化合物APに対する溶剤として極めて好適であり、気泡の形成は回避されうるが見い出された。パルミチン酸中のAPの比較的に希釈された溶液、特に好ましくは2~10重量%の溶液が得られる。また、青味付け剤は、パルミチン酸中に溶解して計量供給されてもよい。重合体PMに対するパルミチン酸の量は、0.01~0.5重量%、好ましくは0.03~0.3重量%である。パルミチン酸溶液中の本発明による還元作用する無機燐化合物APの添加は、本発明の1つの好ましい実施態様である。

30

還元作用する無機燐化合物APの混入

還元作用する無機燐化合物APの混入は、本発明によれば、混入後の時点で行なわれる。それによって、漂白剤の早期の分解が回避されうるように思われる。この漂白剤は、特に、長時間続く高い熱的負荷に晒されない。この添加は、一般に重合反応の終結後に行なわれる。この時点で、重合体PMは、残留単量体1重量%未満、好ましくは0.5重量%未満を含有する。

40

還元作用する無機燐化合物APの添加の1つの方法は、脱ガス化押出機内でのPMMA溶液流中への連続的な導入にある。計量供給位置は、好ましくは既に脱ガス化された溶液流中への添加が行なわれるように選択されている。脱ガス化押出機内での溶液流中への添加の利点は、付加的な加工過程が不要となり、継目なしに重合に接続しうることにある。冷却および分配の後に、還元作用する無機燐化合物APを均一な分布で有効な濃度で含有する、粒状形での成形材料FMが得られる。この材料から成形体FK、殊に板材料を製

50

造する場合には、本発明による効果が生じる：縁部での印象は、中性色である。

もう1つの方法は、還元作用する無機燐化合物A Pを完成重合体P M、即ち”標準成形材料”に配合過程で添加することにある。この本発明による処理過程を実施するために、重合体P Mは、粒状形で存在する。例えば、多種多様な粒径での特にグラニュールまたは粉碎物が適当である。好ましくは、1～5 mmの平均粒径が選択される。

配合過程の際の還元作用する無機燐化合物A Pと粒状形で存在する重合体P Mとの混合は、通常、最初に例えばドラム混合機、フープ混合機または二重室鋤歯混合機のような低速型混合装置中で行なわれる。低速型混合装置は、相境界が相殺されることなく、混合を生じさせる（Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie,第4版,第2巻,第282～331頁,Chemie社（Weinheim,New York在）刊,1980参照）。この混合物は、溶融物の次の加工過程において熱可塑的に仕上げられる。このために、再び押出機が使用され、即ち一般的に云えば、加熱可能な混合装置がそのために適当な温度、一般に220～280℃で使用される。例は、一軸押出機もしくは二軸押出機または振動軸および場合によっては付加的に剪断ピンを有する押出機である。この方法によれば、本発明による成形材料F Mは、例えば1～5 mmのグラニュール粒度で得ることができる。引続き、再び成形加工を使用することができる。そのために、常用の工業的方法、例えば射出成形、押出し、圧縮成形、焼結ならびに別の成型方法が適当である。成形体F Kの形状は、制限されていない。

10

もう1つの添加の変法は、成形加工の際に還元作用する無機燐化合物A Pを所謂マスターバッチの形で添加することにある。この場合には、既に造粒されたかまたは粉碎された形で存在する成形材料の少量部分は、別個の押出機中で溶融され、還元作用する無機燐化合物A Pは溶融液に添加される。この場合、この還元作用する無機燐化合物は、例えば溶液として供給されることができるとは早期に造粒された成形材料と混合される。還元作用する無機燐化合物A Pを比較的濃縮された形で含有する溶融液は、押出機中で成形材料の主要量と合わされ、その際に有効な本発明による濃度に希釈される。この場合にも、生じるグラニュールの引続く成形加工後に、本発明による成形体F Kが得られる。

20

他の添加方法も考えられ、この場合には、本発明による利点を達成させるために、全ての場合に本質的に重合された重合体P Mへの添加を行わなければならない。

発明を実施するための最良の形態

還元作用する無機燐化合物を混入する方法は、一般に個別的で簡単な処理過程にある。それというのも、安定剤は、1つの成分として添加されるからである。常用の製造方法それ自体に参与する必要がないことは、好ましい。それというのも、重合体P M、”標準成形材料”、は常用の生成物であり、大工業的規模で製造されるからである。還元作用する無機燐化合物A Pの量および化学的性質に関連して、この方法は、極めて安価である：安定剤が僅かだけ必要とされ、まさに次亜燐酸ナトリウムの場合には、特に安価である。重要なことは、使用技術的なことにある。即ち、本発明による成形体F Kは、本発明による方法の実施後に厚手の層の場合でも実際に無色である。黄色値の測定のために、試験体は、100 mmの厚さの層によって測定を可能にするプリズムまたは直方体の形で製造されなければならない。通常、試験体は、45×45×100 mmの寸法で使用される。D I N 6167（D 65/10°）もしくはA S T M D 1925により測定される、試験

30

40

体の黄色値もしくは Y_i —黄色率は、本発明による製造の際に還元作用する無機燐化合物の添加下に100 mmの層厚に関連して、本発明によらない、即ち還元作用する無機燐化合物の使用なしに製造された試験体の場合よりも少なくとも40%だけ低い。一般に、黄色値は、むしろ50%だけ低い。また、黄色値の代わりに、光学的性質を特性決定するために、100 mmの層厚を有するブロックの透過率が採用されてもよい。本発明により製造されたブロックの透過率は、透過率92%、即ち89～92%の理論的値の付近にある。また、この測定から、本発明による濃度での還元作用する無機燐化合物の添加により、このように厚手の層内であっても透過率を劣化を殆んど惹起しないことを認めることができる。還元作用する無機燐化合物に対して、溶剤として水の代わりにパルミチン酸を使用する場合には、押出物中での水蒸気気泡の場合による生成が回避され、還元剤の均一な

50

分布が達成される。

最後に、本発明による方法は、成形材料中での青味付け剤の含量を10ppb未満に減少させることを可能にし、それによって完成成形体FKの縁部での印象は、黄色の色合いでもなければ、くすんだ灰色でもなく、中性色である。

実施例

例1～4

メチルメタクリレート96重量%とメチルアクリレート4重量%から構成された”標準成形材料”5kg (Roehm GmbH, Darmstadtの成形材料プレキシグラス (Plexiglas (登録商標)) 7N、 M_w (重量平均) 約110000) をタンブルミキサー中で次亜リン酸ナトリウムの水溶液12.5重量%と混合する。この溶液の量の割合を、最終製品中に還元作用する無機リン化合物の次の量が含有されているように変える：

例1：添加量なし (= 比較例)

例2：溶液0.6g = 次亜リン酸ナトリウム15ppm

例3：溶液1.2g = 次亜リン酸ナトリウム30ppm

例4：溶液2.4g = 次亜リン酸ナトリウム60ppm

また、青味付け剤を10ppm未満、即ち4～9.5ppmの濃度でこの位置で添加する。次に、グラニュールと添加剤との混合物を240℃で溶融し、押出し、冷却し、かつ分配し、この場合本発明による成形材料FMは、粒子の形で生じる。必要とされる高い層厚を有する試験体を得るために、溶融された押出物をアルミニウム容器中に捕集し、冷却し、かつ45×45×100mmのブロックに細断する。気泡のないブロックのみが選別される。前面を研磨フライスで面と平行に、表面が光沢を放つまで仕上げ加工する。

このブロックについて、100mmの長さの長手軸を通して、スペクトル光度計を用いて380～780nmの可視波長の範囲内で、DIN 5033 (D65) による透過率を測定し、DIN 6167 (D65/10°) による黄色値 Y_i を測定する。

例5～8

例1～4の場合と同様に作業するが、成形材料プレキシグラス (Plexiglas (登録商標)) 7Nの代わりに成形材料プレキシグラス (Plexiglas (登録商標)) 7Hを使用する。成形材料プレキシグラス (Plexiglas (登録商標)) 7Hは、成形材料プレキシグラス (Plexiglas (登録商標)) 7Nと同じ組成を有しているが、しかし、約170000のより高い分子量 M_w (重量平均) を有している。

例1～4と同様に、重合体は、次亜リン酸ナトリウムの増大する量で12.5重量%の水溶液中に配合される：

例5：添加量なし (= 比較例)

例6：0.6g = 次亜リン酸ナトリウム15ppm

例7：1.2g = 次亜リン酸ナトリウム30ppm

例8：2.4g = 次亜リン酸ナトリウム60ppm

例9および10

前記の例5～6と同様に作業するが、パルミチン酸溶液中の次亜リン酸ナトリウムを添加する。また、パルミチン酸中に微量の青味付け剤 (9.5ppb) を溶解する。

例9：次亜リン酸ナトリウムなしのパルミチン酸0.05重量%の添加 (= 比較例)。

例10：その中に溶解された0.0015重量% = 次亜リン酸ナトリウム15ppmを有するパルミチン酸0.05重量%の添加 (パルミチン酸1mlは、次亜リン酸ナトリウム30mgである次亜リン酸ナトリウム一水和物36.14mgを含有し、したがってこの溶液は、次亜リン酸ナトリウム3%である)。

結果：

例 No.	重合体	次亜リン酸ナトリウム	溶剤	透過率 % D65		黄色値 D65	
				第1の測定	第2の測定	第1の測定	第2の測定
1 (比較)	ブレンダラスFM 7N	0 ppm	-	90.5	90.5	2.2	2.4
2	ブレンダラスFM 7N	15 ppm	水	90.8	90.9	1.2	1.1
3	ブレンダラスFM 7N	30 ppm	水	90.5	90.7	1.1	1.2
4	ブレンダラスFM 7N	60 ppm	水	91.0	90.9	1.1	0.9
5 (比較)	ブレンダラスFM 7H	0 ppm	-	89.2	89.6	4.9	4.6
6	ブレンダラスFM 7H	15 ppm	水	90.0	90.3	2.7	2.5
7	ブレンダラスFM 7H	30 ppm	水	89.3	90.1	2.3	2.2
8	ブレンダラスFM 7H	60 ppm	水	87.5	88.2	2.3	2.4
9 (比較)	ブレンダラスFM 7H	0 ppm	パルミチン酸	90.1	90.0	4.4	4.4
10	ブレンダラスFM 7H	15 ppm	パルミチン酸	89.7	90.7	2.5	2.5

10

産業上の利用可能性

20

既に次亜リン酸ナトリウム 15 ppm のみの添加の際に黄色値の減少が明らかに認められる。供給量を増大させても、もはや黄色値の顕著な改善はもたらされない。本発明により製造された全ての試験体の場合には、縁部での印象は、中性色であった。全部で 10 の例は、青味付け剤 10 ppb 未満で得られ、即ち食品分野への使用が考慮される。

フロントページの続き

- (72)発明者 ウヴェ ヌムリッヒ
ドイツ連邦共和国 D-6 4 3 3 1 ヴァイターシュタット ルートヴィッヒシュトラッセ 39
アー
- (72)発明者 ミヒャエル ヴィッカー
ドイツ連邦共和国 D-6 4 3 4 2 ゼーハイム-ユーゲンハイム シュテットバッハー タール
2アー
- (72)発明者 クラウス アルブレヒト
ドイツ連邦共和国 D-5 5 1 2 9 マインツ フォーゲルスベルクシュトラッセ 20
- (72)発明者 ハイנטツ フェッター
ドイツ連邦共和国 D-6 4 3 8 0 ロスドルフ タウヌスシュトラッセ 92
- (72)発明者 ヘルマン ヤクシュ
ドイツ連邦共和国 D-6 4 3 7 2 オーバーラムシュタット ノイガッセ 41
- (72)発明者 エルンスト モーア
ドイツ連邦共和国 D-6 4 6 5 3 ロルシュ モーツァルトシュトラッセ 4

審査官 松浦 新司

- (56)参考文献 特開平04-351670 (JP, A)
特開平04-233925 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00 ~ 101/14